

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-269507

(43)Date of publication of application : 02.12.1991

(51)Int.Cl.

G02C 7/10
G02B 1/04
G02B 1/10
G02B 5/23
G03C 1/685

(21)Application number : 02-070893

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.03.1990

(72)Inventor : MASE SHOJI
OTANI NOBORU
YOSHIDA MOTOAKI

(54) PLASTIC LENS HAVING DIMMING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the resistance to wear, impact, weather and chemicals and the response speed of dimming by providing a primer layer consisting of thermosetting type polyurethane contg. a photochromic material on the surface of a lens base material and further providing a hard coat layer consisting of a silicone resin.

CONSTITUTION: A coating material for a primer essentially consisting of block type polyisocyanate and polyol and further, contg. the photochromic material is applied on a lens and is cured by heating in order to form a primer layer. Oxazine photochromic materials, such as spirophtooxazine, 5- chlorospironaphotooxazine and spiropheanthrooxazine, are included as the examples of the photochromic material. The heard coat layer consisting of the silicone resin is provided on this polyurethane primer layer. The rate of the reaction of the photochromic material when the layer is irradiated with light is increased in this way and the response speed of dimming is increased. In addition, the deterioration of the photochromic material by oxidation is lessened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-269507

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月2日

G 02 C 7/10
 G 02 B 1/04
 1/10
 5/23
 G 03 C 1/685

Z

8807-2K
 7132-2K
 8106-2K
 7724-2K
 8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 調光性プラスチックレンズ

⑰ 特 願 平2-70893

⑱ 出 願 平2(1990)3月20日

⑲ 発 明 者 間 瀬 昇 次 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 発 明 者 大 谷 昇 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 発 明 者 吉 田 元 昭 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

調光性プラスチックレンズ

2. 特許請求の範囲

1) プラスチックレンズ基材表面上に加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、続いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けるプラスチックレンズにおいて、前記加熱硬化型ポリウレタンがフォトクロミック物質を含有することを特徴とする調光性プラスチックレンズ。

2) 前記加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層は、ブロック型ポリイソシアネートとポリオールを主成分とするプライマー用塗料にフォトクロミック物質を添加し、それを該プラスチックレンズ基材に塗布、加熱硬化処理することによって形成されるものである特許請求の範囲第1項記載の調光性プラスチックレンズ。

3) フォトクロミック物質はスピロナフトオキサジンである特許請求の範囲第1項記載の調光性

プラスチックレンズ。

4) 前記プラスチックレンズ基材はN-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させて得られる重合体より成る特許請求の範囲第1項記載の調光性プラスチックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、調光性を有するプラスチックレンズ、特に耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性、耐薬品性、および被覆膜の付着性の優れ、かつ調光の応答速度の大きな調光性プラスチックレンズに関する。

(従来の技術)

近年、眼鏡用の素材としてガラスに比べて軽いプラスチックが注目を浴びており、それを受けて高屈折率、低色収差のプラスチックレンズが数多く提供されているが、今日では、調光性能を有するプラスチックレンズも提供されている。調光性能を有するプラスチックレンズの製造法には3通

りの方法があり、1つ目はレンズ素材そのものにフォトクロミック物質を練り込んでおく方法、そして2つ目は、フォトクロミック物質を含有するハードコート膜(耐摩耗性膜)をレンズに表面にコーティングする方法、そして3つ目はレンズとハードコート膜の間の付着性改良用のアクリル樹脂系のプライマー層の中にフォトクロミック物質を含有させる方法である。

(発明が解決しようとする課題)

レンズにフォトクロミック物質を練り込んでおく方法は、レンズ表面がハードコート膜で覆われていることが多いため、空気中の酸素によるフォトクロミック物質の酸化劣化による調光性能の低下は小さいものの、調光性能を付与するためにフォトクロミック物質の多量使用を必要とするためのコストアップ、さらには調光の応答速度が遅くなるという問題点がある。

また、レンズにフォトクロミック機能を有するハードコート膜をコーティングする方法は、使用するフォトクロミック物質の量は少なくすむが

、ハードコート膜が直接空気に触れるため、フォトクロミック物質が酸化による劣化を生じやすく、また、調光の応答速度が遅いという問題点がある。

さらに、コストアップとフォトクロミック物質の酸化劣化の問題点を解決する方法として提案された、レンズとハードコート膜の間にフォトクロミック物質を含有するアクリル樹脂系のプライマー層を設けるという方法も、やはり調光の応答速度が遅いという問題点がある。即ち、コストが低く、フォトクロミック物質の酸化劣化が少なく、調光の応答速度が速いという3つの条件を兼ね備えたレンズはまだない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは前記の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、プラスチックレンズ基材表面上にフォトクロミック物質を含有する加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、続いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けたプラスチックレンズが、調光の応答速度も速

く、フォトクロミック物質の酸化劣化も小さく、さらに使用するフォトクロミック物質の量も少なくすむことを見いだした。

すなわち、本発明は、プラスチックレンズ基材表面上にフォトクロミック物質を含有する加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層を設け、続いてシリコン系樹脂より成るハードコート層を設けることを特徴とするプラスチックレンズである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明では、プラスチックレンズ基材の種類は特に限定はされないが、CR-39レンズ、ポリカーボネート製のレンズ、N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させて得られる重合体より成るプラスチックレンズが特に好ましく用いられる。N-置換フェニルマレイミド誘導体を含有するモノマー混合物をラジカル重合させる重合体の重合方法は通常のプラスチックレンズの重合方法としてよく知られており、単量体混合物をガラスモールドとエチレン

-酢ビ共重合体製ガasketにより組み立てられた鋳型中に流し込み、所定温度で所定時間加熱し、さらにガラスモールドから取り出した後所定温度で所定時間ポストキュアすることによりレンズが得られる。

本発明では、プライマー層を形成するために、ブロック型ポリイソシアネートとポリオールを主成分とし、さらにフォトクロミック物質を含有するプライマー用塗料をレンズに塗布し、加熱により硬化せしめる。ポリイソシアネートにはブロック型と非ブロック型があるが、本発明ではブロック型を使用することにより加熱硬化型ポリウレタンが生成される。ブロック型ポリイソシアネートとはイソシアネート基がブロック剤と呼ばれるものにより保護されたものである。もし非ブロック型ポリイソシアネートを用いた場合には、得られるポリウレタンは常温硬化型の熱硬化性ポリウレタンであり、これはポリオールの活性水素と非ブロック型イソシアネート基の反応が常温で進行するため、常温硬化型の熱硬化性ポリウレタン

塗料のポットライフが約1日と非常に短くなってしまふので好ましくない。これに対してブロック型ポリイソシアネートは、加熱してブロッキング剤が遊離することにより初めて活性水素と反応し得るため、常温でのポットライフは約2ヶ月と非常に長い。

ブロック型ポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートのそれぞれの数分子を種々の方法で結合させたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビュレット、カルビジイミドをアセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオキシム等でブロックしたものが挙げられる。また、ポリオール例としては、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプラクトン、ポリカーボネート、ポリアルリレートが挙げられる。ブロック型ポリイソシアネートとポリオールの比率は、イソシアネート基と水酸基のモル比で0

.8~1.25であり、特に0.85~1.2が好ましい。この比が0.8未満または1.25より大きいと硬化膜の架橋密度が小さすぎて本体レンズの耐衝撃性を低下させる。

フォトクロミック物質の例としては、スピロナフトオキサジン、5-クロロスピロナフトオキサジン、スピロフェナントロオキサジン、5-クロロスピロフェナントロオキサジン等のオキサジン系フォトクロミック物質が挙げられる。フォトクロミック物質の濃度は、ウレタン成分に対して10~50重量%、好ましくは20~40重量%である。10%よりも少ないと調光性能が劣り、10%を越えると塗膜の付着性が低下してくる。

また、これらのブロック型ポリイソシアネートとポリオールを反応させる際には硬化触媒が不可欠である。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物が好ましいが、例えば三級アミン化合物としては、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサ

メチレンジアミン等を挙げることができ、有機錫化合物としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等を挙げることができ、有機亜鉛化合物としては、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等を挙げることができる。硬化触媒の濃度は、樹脂成分に対して0.1%~5%であり、好ましくは0.5%~2%である。0.1%未満では硬化させるのに長時間必要であり、作業性が悪い。

本発明においては、プライマー用塗料は通常は溶媒により希釈される。希釈に用いられる溶媒としてはアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類が挙げられ、その他の公知の溶媒も使用が可能である。特に好ましくは、プロピレングリコールモノエチルエーテル、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル等であるが、これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合溶媒としても良い。また、プライマー用塗料の中には、塗布性を改善するためのレベリング剤や、フォトクロミック物

質の耐候性向上のための光安定剤や酸化防止剤、赤外線吸収剤を添加することも可能である。

プライマー用塗料の塗布方法は、スピンコート法、ディッピング法等公知の方法であれば特に制限はない。また、レンズの表面は、必要に応じてアルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の前処理を行っておくことが好ましい。

プライマー層を形成するには、プライマー用塗料をレンズに塗布した後、100℃~140℃、好ましくは110℃~130℃で加熱することが必要である。100℃より低い温度ではブロック型ポリイソシアネートのブロッキング剤が遊離しないため硬化反応が進行しない。また、140℃よりも高い温度ではレンズが変形する。硬化に必要な時間は、加熱する温度によって異なるが、15分~90分である。プライマー層としての必要な膜厚は、1μm~10μm、好ましくは2μm~8μmである。1μmより薄いと調光性能が著しく劣り、10μmよりも厚いと面精度が低下する。

本発明では、前記のポリウレタンプライマー層上に好ましくはシリコン系樹脂より成るハードコート層を設ける。ハードコート層の形成に用いるハードコート剤はシリコン系であれば何でもよいが、紫外線硬化型のハードコート剤はフォトリソミック物質の劣化を誘発するため、避けた方がよい。シリコン系樹脂を用いる場合は、メラミン系、アクリル系の樹脂よりも硬いハードコート層が得られるので好ましい。ハードコート層の硬さをそれほど重視しないのであればメラミン系、アクリル系でも差し支えない。また、ハードコート剤の塗布方法はデッピング法、スプレー法、スピンコート法など一般に実施されている方法であればどのような方法でもよいが、作業性を考慮すればデッピング法が最も適している。ハードコート剤を塗布した後、加熱硬化、エレクトロンビーム硬化というようなそのハードコート剤の硬化手段に応じた方法で硬化処理を行い、プラスチックレンズ表面のポリウレタンプライマー層上にハードコート層を形成する。硬化後のハードコート層の好ましい厚みは

2～5 μm である。

また、本発明では、シリコン系ハードコート層上にさらに単層または多層の反射防止膜を設けることも可能である。反射防止膜形成に用いる物質としては、金属、金属または半金属の酸化物、化合物等が挙げられ、 SiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 MgF_2 等の化合物が代表的な例である。単層または多層の反射防止膜を形成させる方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法等が挙げられる。

さらに、本発明では、染色可能なハードコート剤、例えば「c-339」（日本エーアールシー株式会社製）を用いれば、ハードコート層の上からレンズを後染色できる。染色は、通常のレンズと同様に、加温した染料液の浴にハードコート層を有するレンズを浸漬することにより行う。

(作用、効果)

本発明によれば、プラスチックレンズとハードコート層の間にフォトリソミック物質を含有する

加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層が設けられている。もしプライマー層としてアクリル樹脂系を用いる場合にはアクリル樹脂系のプライマー層の高分子構造が剛直であるために、光が照射されたときフォトリソミック物質の反応の速度が小さく、従って調光の応答速度が遅くなるけれども、本発明の加熱硬化型ポリウレタンから成るプライマー層の高分子構造は柔軟性を有するため、光が照射されたときフォトリソミック物質の反応の速度が大きく、調光の応答速度も速くなり、かつフォトリソミック物質の酸化劣化も小さく、さらに使用するフォトリソミック物質の量も少なくてすむ。さらに、本発明によれば、必要に応じて、ハードコート層を形成した後にその上に反射防止膜を設けたり、染色することも可能である。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらによって限定されることはない。

なお、複数の膜を有するプラスチックレンズの

性能評価は次の方法で行った。

1) 膜の付着性

膜の付着性を評価するためにクロスカットテープテストを次の方法で実施した。即ち、膜を有するレンズの表面をカッターで1mm角のゴバン目(100個)に切傷をつけ、その上にセロハンテープを貼付けた後、そのセロハンテープを勢よく引き剥し、レンズから剥ぎ取られずに残っている膜のゴバン目の数(m)を数えた。そして、結果を「m/100」のように表した。「100/100」はクロスカットテープテストの結果、膜が全く剥がれなかったことを示している。

2) 耐摩耗性

プライマー層、ハードコート層を有するプラスチックレンズを#0000のスチールウールで摩擦して傷のつきにくさを調べ、次のように判定した。

- A: 強く摩擦しても傷がつかない
- B: 強く摩擦すると少し傷がつく
- C: 弱い摩擦でも傷がつく

3) 調光性能

強度が2 mW/平方cmの長波長の紫外光を、プライマー層、およびハードコート層を有するレンズに照射して、レンズを通しての明るさを照度計で測定し、次のデータを求めた。

1. 発色時間：紫外光を照射してから、照度が最低になるまでの時間

2. 発色濃度：最低照度の、発色していない時の照度に対する割合

3. 消色時間：紫外光の照射を止めてから、照度がもとに戻るまでの時間

4) 調光性能の耐候性

プライマー層、ハードコート層を有するプラスチックレンズを、促進耐候テストとしてフェードメーター（スガ試験機（株）製）に200時間かけ、その後の調光性能を調べた。

実施例 1

(1) プラスチックレンズ基材の製造

2-クロロフェニルマレイミド20重量部、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo、4-メタクリ

デモスフェンA-565」（住友ペイカル（株）製）17.2重量部、市販のブロック形ポリイソシアネート「BL-3175」（住友ペイカル（株）製）14.17重量部、硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.19重量部、レベリング剤として市販のフッ素系レベリング剤「フロンFC-430」（住友シリコン（株）製）0.05重量部、溶媒としてシクロヘキサノン26.37重量部、メチルイソブチルケトン26.37重量部、フォトクロミック物質としてスピロナフトオキサジン5.66重量部から成る混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、これをプライマー組成物とした。

このプライマー組成物を、前処理としてアルカリ処理を行った(1)で得られたプラスチックレンズ基材上に浸漬法（引き上げ速度 20 cm/min）にて塗布した。塗布したレンズは室温にて15分間風乾させた後、120℃で45分間加熱処理してプライマーを硬化させ、レンズ上に2.5 μmのプライマー層を形成させた。

(3) シリコン系ハードコーティング剤の塗布

ロイルオキシエトキシフェニル）プロパン20重量部、トリブromフェニルメタクリレート30重量部、ジアリルイソフタレート25重量部、n=4のポリエチレングリコールジメタクリレート5重量部、紫外線吸収剤として2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジターシャリーブチルフェニル）-2-クロロベンゾトリアゾール1重量部と、ラジカル重合開始剤として、t-ブチルパーオキシ（2-エチルヘキサノエート）2重量部から成る混合液を、ガラスモールドとエチレン-酢ビ共重合体製ガasketにより組み立てられた铸型中に流し込み20時間かけて40℃から120℃まで加熱した。レンズをガラスモールドから取り出し120℃で1時間ポストキュアした。得られたレンズは内部歪のない光学用のプラスチックレンズとして良好なものであった。以下において、これをプラスチックレンズ基材として用いた。

(2) プライマー用組成物の調製および塗布硬化

市販のポリアクリレートタイプのポリオール「

硬化

市販のシリコン系ハードコート剤「C-339」（日本エー・アール・シー（株）製）を、(2)で得られたプライマー層を有するプラスチックレンズ基材のプライマー層上に浸漬法（引き上げ速度20 cm/min）にて塗布した。塗布したレンズは室温にて15分間風乾させた後、120℃で60分間加熱処理して厚みが約3 μmのハードコート層を硬化させた。

このようにして得られた複合膜を有するプラスチックレンズは、表-1に示す試験結果から明らかに、膜の付着性、耐摩耗性も大であり、発色消色速度も大きい優れた調光性能を示し、その耐候性も優れたものであった。またこのレンズを茶色染料「ブラックスブラウンD」（株式会社服部セイコー製）を水に2重量%の濃度で分散させた90℃の染料浴中に約10分浸漬したところ、レンズは紫色に着色した。

実施例 2

市販のポリオール「デモスフェンA-565」23.26

重量部、市販のブロック型ポリイソシアネート「
ハ・パッド-550」(大日本イソ化学工業(株)製) 2.3
、9.6重量部、硬化触媒としてジブチル錫ジラウ
レート0.19重量部、レベリング剤として市販
のワセ系レベリング剤「ワットFC-430」0.05重

量部、溶媒としてシロハキソ13.44重量部、
メチルセロソルブ23.44重量部、フォトクロミック
物質としてスピロナフトオキサジン5.66重量部から成る
混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、こ
れをプライマー組成物とした。このプライマー組
成物を用いた以外はすべて実施例1と同様にして複
合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施
例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に
示す。

実施例3

プラスチックレンズとしてCR-39レンズを用いた
以外はすべて実施例1と同様にして複合膜を有する
プラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にし
て試験を行った。試験結果は表-1に示す。

(1) グリシジルメタクリレート(8.0重量部)
ーヒドロキシエチルメタクリレート(2.0重量
部) コポリマー溶液の調製

エチルセロソルブ14.0gにグリシジルメタク
リレート4.8g、ヒドロキシエチルメタクリレ
ート1.2gとAIBN 0.3gを加え、静かに攪拌
しながら温度を90℃まで上昇させる。その間絶
えず窒素を吹き込みつつ約4時間継続する。得ら
れた溶液は淡黄色の粘度110cps程度の液体とな
り、グリシジルメタクリレートとヒドロキシエ
チルメタクリレートのコポリマーが形成されてい
た。

(2) プライマー用組成物の調製およびレンズ
の作製

前述のグリシジルメタクリレートを含有するコ
ポリマー64.1重量部、硬化触媒としてN,N-ジ
メチル-1,3-プロパンジアミン0.1重量部、レ
ベリング剤として市販のワセ系レベリング剤「ワ
ットFC-430」0.01重量部、溶媒としてエチルセ
ロソルブ31.9重量部、フォトクロミック物質とし

実施例4

プラスチックレンズとしてCR-39レンズを用いた
以外はすべて実施例2と同様にして複合膜を有する
プラスチックレンズを作製し、実施例1と同様にし
て試験を行った。試験結果は表-1に示す。

実施例5

シリコン系ハードコート剤に市販の「TS-56-H」
(徳山曹達(株)製)を用い、硬化条件を130℃
-60分とした以外はすべて実施例1と同様にして
複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実
施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表
-1に示す。

実施例6

シリコン系ハードコート剤に市販の「TS-56-H」
(徳山曹達(株)製)を用い、硬化条件を130℃
-60分とした以外はすべて実施例2と同様にして
複合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実
施例1と同様にして試験を行った。試験結果は表
-1に示す。

比較例1

スピロナフトオキサジン3.85重量部から成る
混合物を均一な状態になるまで十分に攪拌し、こ
れをプライマー組成物とした。このプライマー組
成物を用いた以外はすべて実施例1と同様にして複
合膜を有するプラスチックレンズを作製し、実施
例1と同様にして試験を行った。試験結果は表-1に
示す。

表 - 1

		膜の 付着性	耐 摩 耗 性	発色 時間(秒)		発色 濃度		消色 時間(秒)	
				初期	21-	初期	21-	初期	21-
実 施 例	1	100/100	A	16	17	43%	48%	31	30
	2	100/100	A	17	19	45%	49%	29	32
	3	100/100	A	18	16	47%	50%	33	31
	4	100/100	A	17	17	41%	47%	32	34
	5	100/100	A	20	17	40%	44%	30	30
	6	100/100	A	18	19	42%	45%	31	29
比較例 1		100/100	A	62	59	41%	45%	97	96

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人弁理士 大野 精 市

